

# Request Form • Translation

The world of foreign prior art to you.



U. S. Serial No. : 09-559,073

Requester's Name: Tim Vanoy

Phone No. : 308-2540

Fax No. : N/A

Office Location: CP3-9009

Art Unit/Org. : 1754

Group Director: MR. FISHER

Is this for Board of Patent Appeals? No

Date of Request: JUNE 5 2002

Date Needed By: JULY 31 2002

(Please do not write ASAP-indicate a specific date)

## PTO 2002-3169

S.T.I.C. Translations Branch

Phone: 308-0881  
Fax: 308-0989  
Location: Crystal Plaza 3/4  
Room 2C01

**SPE Signature Required for RUSH:**

### Document Identification (Select One):

**\*\*Note: Please attach a complete, legible copy of the document to be translated to this form\*\***

1. ☒ Patent Document No. 5-243,092 A  
Language JP  
Country Code JP  
Publication Date SEPT 21, 93

No. of Pages \_\_\_\_\_ (filled by STIC)

Article Author \_\_\_\_\_  
Language \_\_\_\_\_  
Country \_\_\_\_\_

Other Type of Document \_\_\_\_\_  
Country \_\_\_\_\_  
Language \_\_\_\_\_

### Document Delivery (Select Preference):

Delivery to nearest EIC/Office Date: 6-13-02 (STIC Only)  
Call for Pick-up Date: \_\_\_\_\_ (STIC Only)  
Fax Back Date: \_\_\_\_\_ (STIC Only)

### STIC USE ONLY

Copy/Search Processor: OR  
Date assigned: 6-6  
Date filled: 6-6  
Equivalent found: \_\_\_\_\_ (Yes/No) (No)

Doc. No.: \_\_\_\_\_  
Country: \_\_\_\_\_

Remarks: \_\_\_\_\_  
\_\_\_\_\_

Translation Date logged in: 6-6-02  
PTO estimated words: \_\_\_\_\_  
Number of pages: 11  
In-House Translation Available: \_\_\_\_\_  
In-House: \_\_\_\_\_ Contractor: \_\_\_\_\_  
Translator: \_\_\_\_\_ Name: DW  
Assigned: \_\_\_\_\_ Priority: \_\_\_\_\_  
Returned: \_\_\_\_\_ Sent: 6-6-02  
Returned: 6-13-02

RECEIVED  
3. JUN -5 PM 6:08  
TRANSLATIONS DIVISION  
PTO SCIENTIFIC LIBRARY

## **DERWENT TERMS AND CONDITIONS**

*Derwent shall not in any circumstances be liable or responsible for the completeness or accuracy of any Derwent translation and will not be liable for any direct, indirect, consequential or economic loss or loss of profit resulting directly or indirectly from the use of any translation by any customer.*

Derwent Information Ltd. is part of The Thomson Corporation

Please visit our home page:

["WWW.DERWENT.CO.UK"](http://WWW.DERWENT.CO.UK) (English)

["WWW.DERWENT.CO.JP"](http://WWW.DERWENT.CO.JP) (Japanese)

**MACHINE-ASSISTED TRANSLATION (MAT):**

(19)【発行国】 日本国特許庁 ( J P )	(19)[ISSUINGCOUNTRY] Japanese Patent Office (JP)
(12)【公報種別】 公開特許公報 ( A )	Laid-open (Kokai) patent application number (A)
(11)【公開番号】 特開平 5 - 2 4 3 0 9 2	(11)[UNEXAMINEDPATENTNUMBER] Unexamined Japanese Patent 5-243092
(43)【公開日】 平成 5 年 ( 1 9 9 3 ) 9 月 2 1 日	(43)[DATEOFFIRSTPUBLICATION] September 21st, Heisei 5 (1993)
(54)【発明の名称】 電解コンデンサ用電解液	(54)[TITLE] Electrolyte for electrolytic capacitors
(51)【国際特許分類第 5 版】 H01G 9/02 311 7924- 5E	(51)[IPC] H01G 9/02 311 7924-5E
【審査請求】 未請求	[EXAMINATIONREQUEST] UNREQUESTED
【請求項の数】 1	[NUMBEROFCLAIMS] One
【全頁数】 3	[NUMBEROFPAGES] Three
(21)【出願番号】 特願平 4 - 4 4 1 9 2	(21)[APPLICATIONNUMBER] Japanese Patent Application No. 4-44192
(22)【出願日】 平成 4 年 ( 1 9 9 2 ) 3 月 2 日	(22)[DATEOFFILING] March 2nd, Heisei 4 (1992)
(71)【出願人】	(71)[PATENTEE/ASSIGNEE]
【識別番号】 0 0 0 0 0 6 0 5 7	[IDCODE] 000006057
【氏名又は名称】	

三菱油化株式会社

Mitsubishi Petrochemical Co., Ltd.

【住所又は居所】

[ADDRESS]

東京都千代田区丸の内二丁目5  
番2号

(72)【発明者】

(72)[INVENTOR]

【氏名】 宇恵 誠

Makoto Ue

【住所又は居所】

[ADDRESS]

茨城県稲敷郡阿見町中央8丁目  
3番1号 三菱油化株式会社筑  
波総合研究所内

(72)【発明者】

(72)[INVENTOR]

【氏名】 佐藤 智洋

Tomohiro Sato

【住所又は居所】

[ADDRESS]

茨城県稲敷郡阿見町中央8丁目  
3番1号 三菱油化株式会社筑  
波総合研究所内

(72)【発明者】

(72)[INVENTOR]

【氏名】 武田 政幸

Masayuki Takeda

【住所又は居所】

[ADDRESS]

茨城県稲敷郡阿見町中央8丁目  
3番1号 三菱油化株式会社筑  
波総合研究所内

(74)【代理人】

(74)[PATENTAGENT]

【弁理士】

[PATENTATTORNEY]

【氏名又は名称】

津国 肇 (外1名)

Hajime Tsukuni (et al.)

**(57)【要約】****【構成】**

安息香酸の四級塩を主溶質とし、γ-ブチロラク톤を主溶媒とする電解液に、0.1～5重量%のマレイン酸、サリチル酸又はそれらの塩を含有する電解コンデンサ用電解液。

**【効果】**

少量のマレイン酸、サリチル酸又はそれらの塩を含有しているので、電解液の化成性を改善することができ、またエージング工程における化成時間を短縮することができる。

**【特許請求の範囲】****【請求項1】**

安息香酸の四級塩を主溶質とし、γ-ブチロラク톤を主溶媒とする電解液に、0.1～5重量%のマレイン酸、サリチル酸又はそれら塩を含有する電解コンデンサ用電解液。

**【発明の詳細な説明】****【0001】****【産業上の利用分野】**

本発明は、低圧用の電解コンデンサ用電解液に関する。

**【0002】****(57)[SUMMARY]****[SUMMARY OF THE INVENTION]**

Electrolyte for electrolytic capacitors which contains 0.1-5weight% of maleic acid, salicylic acids, or their salts in the electrolyte which has the quaternary salt of benzoic acid as the main solute, and (gamma)- butyrolactone as the main solvent.

**[EFFECTS]**

A small amount of maleic acid, salicylic acids, or their salts are contained.

Therefore formation property of electrolyte can be improved and the formation time in an aging process can be reduced.

**[CLAIMS]****[CLAIM 1]**

Electrolyte for electrolytic capacitors which contains 0.1-5weight% of maleic acid, salicylic acid, or these salts in the electrolyte which has the quaternary salt of benzoic acid as the main solute, and (gamma)- butyrolactone as the main solvent.

**[DETAILED DESCRIPTION OF INVENTION]****[0001]****[INDUSTRIAL APPLICATION]**

This invention relates to the electrolyte for electrolytic capacitors of low-voltage use.

**[0002]**

**【従来の技術】**

電解コンデンサの特性は種々の要因によって決定されるが、特にコンデンサ素子とともに外装ケースに収納される電解液の特性が重要な役目を果たすことが判明している。

**【0003】**

近年、高周波低インピーダンス、高温長寿命化の点から、安息香酸の四級塩を主溶質とし、γ-ブチロラクトンを主溶媒とする電解液を低圧用の電解コンデンサに用いることが知られている（特公平3-8092号公報）。

**【0004】****【発明が解決しようとする課題】**

電解コンデンサの製造組立工程において、陽極箔の切断面や機械的ストレスが加わる部分には、酸化皮膜の欠損部が生ずる。このため、製品のエージングにより、破壊された酸化皮膜の修復を行っている。

**【0005】**

ところが、安息香酸の四級塩とγ-ブチロラクトンからなる電解液は、1%以下の水分量では、化成性が悪く、電解コンデンサのエージング工程において、酸化皮膜の修復が不完全で漏れ電流が高くなったり、エージング時間が長くなるなどの問題点があった。

**[PRIOR ART]**

The characteristics of an electrolytic capacitor are determined by the various factor.

However, it has become clear that the characteristics of the electrolyte which the exterior case accommodates in particular with a capacitor element perform an important role.

**[0003]**

Using the electrolyte which make the quaternary salt of a benzoic acid main solute, and make (gamma)- butyrolactone the main solvent from the point of a high frequency low impedance and a high temperature long life for the electrolytic capacitor of low-voltage use in recent years is known (Japanese Patent Publication No. 3-8092 gazette).

**[0004]****[PROBLEM ADDRESSED]**

In the production assembly process of an electrolytic capacitor,

The deficit part of an oxide film is generated into the part to which the cut surface and the mechanical stress of anode foil are applied.

Therefore, the destroyed oxide film is recovered by the aging of a product.

**[0005]**

However, the electrolyte which consists of the quaternary salt and (gamma)- butyrolactone of a benzoic acid has bad formation property in the moisture content of a 1% or less. In the aging process of an electrolytic capacitor

Recoverability of an oxide film was imperfect and the leakage current became higher.

There were problems, that is, an aging time becomes long.

【0006】

**【課題を解決するための手段】**  
本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討を行ない、少量のマレイン酸、サリチル酸又はそれらの塩を添加することにより、化成性が改善されることを見出し、本発明を完成した。

【0007】

即ち、本発明は、安息香酸の四級塩を主溶質とし、γ-ブチロラクトンを主溶媒とする電解液に、0.1～5重量%のマレイン酸、サリチル酸又はそれらの塩を含有する電解コンデンサ用電解液である。

【0008】

以下、本発明を詳細に説明する。本発明に用いる安息香酸の四級塩としては、例えば、安息香酸テトラメチルアンモニウム、安息香酸トリエチルメチルアンモニウム、安息香酸テトラエチルアンモニウムなどの四級アンモニウム塩；安息香酸テトラメチルホスホニウム、安息香酸トリエチルメチルホスホニウム、安息香酸テトラエチルホスホニウムなどの四級ホスホニウム塩等を挙げることができる。

【0009】

また、本発明には、主溶質としての上記安息香酸の四級塩のほか、水素吸収剤としてのニトロ化合物、耐圧向上剤としてのリン化合物、ケイ素化合物等を助溶質として用いることができ

[0006]

**[SOLUTION OF THE INVENTION]**

The present inventors examines earnestly that an above subject should be solved. By adding a small amount of maleic acid, salicylic acids, or their salts, it found out that formation property was improved and this invention was completed.

[0007]

That is, this invention is electrolyte for electrolytic capacitors which contains 0.1-5weight% of maleic acid, salicylic acids, or their salts in the electrolyte which make the quaternary salt of a benzoic acid main solute, and make (gamma)- butyrolactone the main solvent.

[0008]

Hereafter, this invention is explained in detail. As the quaternary salt of a benzoic acid used for this invention, For example, quaternary ammonium salts, such as benzoic acid tetramethyl ammonium, benzoic acid tri ethyl methyl ammonium, and a benzoic acid tetraethylammonium;

Quaternary phosphonium salts, such as a benzoic acid tetramethyl phosphonium, a benzoic acid tri ethyl methyl phosphonium, and a benzoic acid tetraethyl phosphonium, etc. can be mentioned.

[0009]

Moreover, the nitro compound as a hydrogen absorber, the phosphorus compound as a withstand voltage improvement agent, a silicon compound, etc. besides the quaternary salt of the above benzoic acid as main solute can be used for this invention as assistant solute.

The compounding quantity of assistant solute

る。助溶質の配合量は、上記電解液に対し、0.1～10重量%が好ましい。

#### 【0010】

溶媒はγ-ブチロラク톤を主体とするが、副溶媒として、N-メチルホルムアミド、N,N-ジメチルホルムアミドなどのアミド溶媒、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネートなどのカーボネート溶媒、エチレングリコール、メチルセロソルブなどのアルコール溶媒、3-メトキシプロピオニトリルなどのニトリル溶媒、及びトリメチルホスフェートなどのリン酸エステル溶媒等を用いることができる。副溶媒の配合量は、上記電解液に対し、5～30重量%が好ましい。

#### 【0011】

本発明の電解液は、マレイン酸、サリチル酸又はそれらの塩を含有する。マレイン酸及びサリチル酸の塩としては、特に制限はないが、電導度が低下することがなく、また溶媒に対する溶解性が高い四級塩が最も好ましい。

#### 【0012】

マレイン酸の四級塩としては、例えば、マレイン酸水素テトラメチルアンモニウム、マレイン酸水素トリエチルメチルアンモニウム及びマレイン酸水素テトラエチルアンモニウム等を挙げることができる。

#### 【0013】

has 0.1-10 preferable weight% to above electrolyte.

#### [0010]

Solvent make (gamma)- butyrolactone a main body.

However, amido solvent, such as N-methyl formamide and N,N-dimethylformamide, carbonate solvent, such as an ethylene carbonate and a propylene carbonate, alcohol solvent, such as an ethylene glycol and a methyl cellosolve, nitrile solvent, such as 3-methoxy propionitrile, phosphate solvent, such as a trimethyl phosphate, etc. can be used as supplement solvent.

The compounding quantity of supplement solvent has 5-30 preferable weight% to above electrolyte.

#### [0011]

The electrolyte of this invention contains maleic acid, salicylic acids, or their salts.

There is in particular no limitation as a salt of maleic acid and a salicylic acid.

However, the quaternary salt with the high solubility with respect to solvent and electric conductivity does not reduce is the most preferable.

#### [0012]

As the quaternary salt of maleic acid, for example, maleic acid hydrogen tetramethyl ammonium, maleic acid hydrogen tri ethyl methyl ammonium, a maleic acid hydrogen tetraethylammonium, etc. can be mentioned.

#### [0013]



サリチル酸の四級塩としては、例えば、サリチル酸テトラメチルアンモニウム、サリチル酸トリエチルメチルアンモニウム及びサリチル酸テトラエチルアンモニウム等を挙げることができる。

#### 【0014】

マレイン酸、サリチル酸又はそれらの塩の電解液への添加量は、0.1～5重量%である。添加量は、エージング工程において、酸化皮膜の修復に必需な最低限の量で良く、多過ぎるとマレイン酸は耐熱性が悪いので、電解コンデンサに悪影響を及ぼす。また、上記安息香酸に対するマレイン酸又はその塩のモル比は0.5～20%が好ましい。

#### 【0015】

##### 【実施例】

以下、実施例及び比較例を挙げて本発明を更に具体的に説明する。

##### 実施例 1

安息香酸トリエチルメチルアンモニウム (TEMAB) 21.6重量%、マレイン酸水素トリエチルメチルアンモニウム (TEMAM) 0.4重量%、γ-ブチロラクトン (GBL) 77.9重量%、水分0.1重量%の電解液を調製した。この電解液の25℃における電導度は、7.2 mS/cmであった。この電解液をアルミニウム製のセルに入れ、99.99%純度のアルミ

As the quaternary salt of a salicylic acid, for example, salicylic acid tetramethyl ammonium, salicylic acid tri ethyl methyl ammonium, a salicylic acid tetraethylammonium, etc. can be mentioned.

#### [0014]

The additional amount to maleic acid, a salicylic acid, or the electrolyte of their salts is 0.1-5 weight%.

Additional amount, in an aging process

It is good in a minimum quantity necessary to recoverability of an oxide film. Since heat resistance of maleic acid is bad in it being excessive, an electrolytic capacitor is affected.

Moreover, the molar ratio of maleic acid or an its salt with respect to an above benzoic acid has 0.5-20 preferable%.

#### [0015]

##### [Example]

Hereafter, an Example and Comparative Example are given and this invention is more specifically explained.

##### Example 1

Electrolyte of 21.6 weight% (TEMAB) of benzoic acid tri ethyl methyl ammonium, 0.4 weight% (TEMAM) of maleic acid hydrogen tri ethyl methyl ammonium, 77.9 weight% (GBL) of (gamma)-butyrolactones, and 0.1 weight% of water content was prepared.

The electric conductivity in 25 degrees-Celsius of this electrolyte was 7.2 mS/cm. This electrolyte is put into the cell made from an aluminium.

The aluminium smooth foil of 99.99% purity was anodized by the 5mA/cm-squared constant current.

A time until a formation voltage is set to 60V

ニウム平滑箔を  $5 \text{ mA/cm}^2$  の定電流で陽極酸化した。化成電圧が  $60 \text{ V}$  になるまでの時間は、  
 2.5 分であり、火花電圧は、  
 $99 \text{ V}$  であった。

is 2.5 minutes.

The spark voltage was  $99 \text{ V}$ .

#### 【0016】

実施例 2 及び 3

安息香酸トリエチルメチルアンモニウム、マレイン酸水素トリエチルメチルアンモニウム及び  $\gamma$ -ブチロラク톤の配合量を表 1 のように代えたほかは、実施例 1 同様にして電解液を調製した。得られた電解液の  $25^\circ\text{C}$  における電導度、並びに実施例 1 と同様にして測定した化成時間及び火花電圧を表 1 に示す。

#### [0016]

Examples 2 and 3

Electrolyte was prepared like Example 1 except having replaced with the compounding quantity of benzoic acid tri ethyl methyl ammonium, maleic acid hydrogen tri ethyl methyl ammonium, and ( $\gamma$ )-butyrolactone like Table 1.

The electric conductivity in  $25^\circ\text{C}$  of the obtained electrolyte, And the formation time and the spark voltage which were measured like Example 1 are shown in Table 1.

#### 【0017】

実施例 4

安息香酸トリエチルメチルアンモニウム (TEMAB)  $21.6$  重量%、サリチル酸トリエチルメチルアンモニウム (TEMAS)  $0.5$  重量%、 $\gamma$ -ブチロラク톤 (GBL)  $77.8$  重量%、水分  $0.1$  重量%の電解液を調製した。得られた電解液の  $25^\circ\text{C}$  における電導度、並びに実施例 1 と同様にして測定した化成時間及び火花電圧を表 1 に示す。

#### [0017]

Example 4

Electrolyte of  $21.6$  weight% (TEMAB) of benzoic acid tri ethyl methyl ammonium,  $0.5$  weight% (TEMAS) of salicylic acid tri ethyl methyl ammonium,  $77.8$  weight% (GBL) of ( $\gamma$ )-butyrolactones, and  $0.1$  weight% of water content was prepared.

The electric conductivity in  $25^\circ\text{C}$  of the obtained electrolyte, And the formation time and the spark voltage which were measured like Example 1 are shown in Table 1.

#### 【0018】

実施例 5 及び 6

安息香酸トリエチルメチルアンモニウム、サリチル酸トリエチルメチルアンモニウム及び  $\gamma$ -ブチロラク톤の配合量を表 1 のように代えたほかは、実施例 1 同様にして電解液を調製し

#### [0018]

Examples 5 and 6

Electrolyte was prepared like Example 1 except having replaced with the compounding quantity of benzoic acid tri ethyl methyl ammonium, salicylic acid tri ethyl methyl ammonium, and ( $\gamma$ )-butyrolactone like Table 1.

The electric conductivity in  $25^\circ\text{C}$

た。得られた電解液の25℃における電導度、並びに実施例1と同様にして測定した化成時間及び火花電圧を表1に示す。

Celsius of the obtained electrolyte, And the formation time and the spark voltage which were measured like Example 1 are shown in Table 1.

### 【0019】

#### 比較例1

マレイン酸水素トリエチルメチルアンモニウム及びサリチル酸トリエチルメチルアンモニウムのいずれも添加せず、安息香酸トリエチルメチルアンモニウムの配合量を22.0重量%にしたほかは、実施例1と同様にして電解液を調製した。得られた電解液の25℃における電導度、及び実施例1と同様にして測定した化成時間を表1に示す。なお、本比較例では化成性が悪く火花電圧まで到達しなかった。

### [0019]

#### Comparative Example 1

Neither maleic acid hydrogen tri ethyl methyl ammonium, nor salicylic acid tri ethyl methyl ammonium is added. Electrolyte was prepared like Example 1 except having made the compounding quantity of benzoic acid tri ethyl methyl ammonium to 22.0weight%.

The electric conductivity in 25 degrees-Celsius of the obtained electrolyte and the formation time measured like Example 1 are shown in Table 1.

In addition, in this Comparative Example, formation property was bad and did not reach to the spark voltage.

### 【0020】

### [0020]

### 【表1】

### [Table 1]

	電解液組成 (重量%)					電導度 (mS/cm)	化成時間 (分)	火花電圧 (V)
	TEMAB	TEMAM	TEMAS	GBL	水分			
実施例1	21.6	0.4	—	77.9	0.1	7.2	2.5	99
実施例2	20.9	1.0	—	78.0	0.1	7.3	2.4	97
実施例3	19.8	2.1	—	78.0	0.1	7.6	0.8	96
実施例4	21.6	—	0.5	77.8	0.1	7.0	3.9	116
実施例5	20.9	—	1.1	77.9	0.1	7.2	3.3	116
実施例6	19.8	—	2.3	77.8	0.1	7.4	3.0	93
比較例1	22.0	—	—	77.9	0.1	6.8	6.6	*60

\*最高到達電圧

Row: Composition of electrolyte (weight%), Electric conductivity, Formation time, Spark voltage

Column: Example, Comparison example

\* Peak voltage

【 0 0 2 1 】

[0021]

**【発明の効果】**

本発明の電解コンデンサ用電解液は、少量のマレイン酸、サリチル酸又はそれらの塩を含有しているので、電解液の化成性を改善することができ、またエージング工程における化成時間を短縮することができる。

**[EFFECT OF THE INVENTION]**

The electrolyte for electrolytic capacitors of this invention contains a small amount of maleic acid, salicylic acids, or their salts.

Therefore formation property of electrolyte can be improved and the formation time in an aging process can be reduced.

**WEST****End of Result Set****Generate Collection**

L3: Entry 2 of 2

File: DWPI

Sep 21, 1993

DERWENT-ACC-NO: 1993-332746

DERWENT-WEEK: 199342

COPYRIGHT 2002 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Electrolyte soln. for low voltage electrolytic capacitor - contg. maleic acid or salicylic acid or their salts in electrolyte solution of quat., salt of benzoic acid and gamma-butyrolactone NoAbstract

## PATENT-ASSIGNEE:

ASSIGNEE

MITSUBISHI PETROCHEMICAL CO LTD

CODE

MITP

PRIORITY-DATA: 1992JP-0044192 (March 2, 1992)

## PATENT-FAMILY:

PUB-NO

PUB-DATE

LANGUAGE

PAGES

MAIN-IPC

JP 05243092 A

September 21, 1993

003

H01G009/02

## APPLICATION-DATA:

PUB-NO

APPL-DATE

APPL-NO

DESCRIPTOR

JP05243092A

March 2, 1992

1992JP-0044192

INT-CL (IPC): H01G 9/02

ABSTRACTED-PUB-NO:

EQUIVALENT-ABSTRACTS:

TITLE-TERMS: ELECTROLYTIC SOLUTION LOW VOLTAGE ELECTROLYTIC CAPACITOR CONTAIN MALEIC ACID SALICYLIC ACID SALT ELECTROLYTIC SOLUTION QUATERNARY SALT BENZOIC ACID GAMMA BUTYROLACTONE NOABSTRACT

DERWENT-CLASS: E19 L03 V01

CPI-CODES: E07-A02C; E10-C02F; E10-C03; E10-C04C; L03-B03A;

EPI-CODES: V01-B01B5;

## SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C1993-147713

Non-CPI Secondary Accession Numbers: N1993-256763

**WEST**

Generate Collection

L5: Entry 1 of 2

File: JPAB

Sep 21, 1993

PUB-NO: JP405243092A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 05243092 A

TITLE: ELECTROLYTIC LIQUID FOR ELECTROLYTIC CAPACITOR

PUBN-DATE: September 21, 1993

## INVENTOR-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

UE, MAKOTO

SATO, TOMOHIRO

TAKEDA, MASAYUKI

## ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

MITSUBISHI PETROCHEM CO LTD

APPL-NO: JP04044192

APPL-DATE: March 2, 1992

US-CL-CURRENT: 361/505

INT-CL (IPC): H01G 9/02

## ABSTRACT:

PURPOSE: To enhance the quality of formation and to shorten formation time of aging by admixing a small amount of maleic acid and salicylic acid of their salt.

CONSTITUTION: 0.1 to 5wt.% maleic acid or its salt is contained in an electrolytic solution which uses quaternary salt of benzoic acid as a main solute and  $\gamma$ -butyrolactone as a main solvent medium. There is no restriction in particular about the types of salt of the maleic acid and salicylic acid, but most preferably, the quaternary salt be adopted because of its high conductivity which seldom drops and its high solubility with the solvent medium. This construction makes it possible to enhance the formation quality of the electrolytic solution and shorten the formation time in an aging process.

COPYRIGHT: (C)1993, JPO&amp;Japio

(54) ELECTROLYTIC LIQUID FOR ELECTROLYTIC CAPACITOR

(11) 5-243092 (A) (43) 21.9.1993 (19) JP

(21) Appl. No. 4-44192 (22) 2.3.1992

(71) MITSUBISHI PETROCHEM CO LTD (72) MAKOTO UE(2)

(51) Int. Cl.<sup>6</sup> H01G9/02

**PURPOSE:** To enhance the quality of formation and to shorten formation time of aging by admixing a small amount of maleic acid and salicylic acid of their salt.

**CONSTITUTION:** 0.1 to 5wt.% maleic acid or its salt is contained in an electrolytic solution which uses quaternary salt of benzoic acid as a main solute and  $\gamma$  butyrolactone as a main solvent medium. There is no restriction in particular about the types of salt of the maleic acid and salicylic acid, but most preferably, the quaternary salt be adopted because of its high conductivity which seldom drops and its high solubility with the solvent medium. This construction makes it possible to enhance the formation quality of the electrolytic solution and shorten the formation time in an aging process.

---

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-243092

(43)公開日 平成5年(1993)9月21日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 G 9/02	3 1 1	7924-5E		

審査請求 未請求 請求項の数1(全 3 頁)

(21)出願番号	特願平4-44192	(71)出願人	000008057 三菱油化株式会社 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号
(22)出願日	平成4年(1992)3月2日	(72)発明者	宇恵 誠 茨城県稲敷郡阿見町中央8丁目3番1号 三菱油化株式会社筑波総合研究所内
		(72)発明者	佐藤 智洋 茨城県稲敷郡阿見町中央8丁目3番1号 三菱油化株式会社筑波総合研究所内
		(72)発明者	武田 政幸 茨城県稲敷郡阿見町中央8丁目3番1号 三菱油化株式会社筑波総合研究所内
		(74)代理人	弁理士 津国 肇 (外1名)

(54)【発明の名称】 電解コンデンサ用電解液

(57)【要約】

【構成】 安息香酸の四級塩を主溶質とし、 $\gamma$ -ブチロラクトンを主溶媒とする電解液に、0.1～5重量%のマレイン酸、サリチル酸又はそれらの塩を含有する電解コンデンサ用電解液。

【効果】 少量のマレイン酸、サリチル酸又はそれらの塩を含有しているので、電解液の化成性を改善することができ、またエージング工程における化成時間を短縮することができる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 安息香酸の四級塩を主溶質とし、 $\gamma$ -ブチロラクトンを主溶媒とする電解液に、0.1～5重量%のマレイン酸、サリチル酸又はそれら塩を含有する電解コンデンサ用電解液。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、低圧用の電解コンデンサ用電解液に関する。

## 【0002】

【従来の技術】電解コンデンサの特性は種々の要因によって決定されるが、特にコンデンサ素子とともに外装ケースに収納される電解液の特性が重要な役目を果たすことが判明している。

【0003】近年、高周波低インピーダンス、高温長寿命化の点から、安息香酸の四級塩を主溶質とし、 $\gamma$ -ブチロラクトンを主溶媒とする電解液を低圧用の電解コンデンサに用いることが知られている（特公平3-8092号公報）。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】電解コンデンサの製造組立工程において、陽極箔の切断面や機械的ストレスが加わる部分には、酸化皮膜の欠損部が生ずる。このため、製品のエージングにより、破壊された酸化皮膜の修復を行っている。

【0005】ところが、安息香酸の四級塩と $\gamma$ -ブチロラクトンからなる電解液は、1%以下の水分量では、化成性が悪く、電解コンデンサのエージング工程において、酸化皮膜の修復が不完全で漏れ電流が高くなった、エージング時間が長くなるなどの問題点があった。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討を行ない、少量のマレイン酸、サリチル酸又はそれらの塩を添加することにより、化成性が改善されることを見出し、本発明を完成した。

【0007】即ち、本発明は、安息香酸の四級塩を主溶質とし、 $\gamma$ -ブチロラクトンを主溶媒とする電解液に、0.1～5重量%のマレイン酸、サリチル酸又はそれらの塩を含有する電解コンデンサ用電解液である。

【0008】以下、本発明を詳細に説明する。本発明に用いる安息香酸の四級塩としては、例えば、安息香酸テトラメチルアンモニウム、安息香酸トリエチルメチルアンモニウム、安息香酸テトラエチルアンモニウムなどの四級アンモニウム塩；安息香酸テトラメチルホスホニウム、安息香酸トリエチルメチルホスホニウム、安息香酸テトラエチルホスホニウムなどの四級ホスホニウム塩等を挙げることができる。

【0009】また、本発明には、主溶質としての上記安息香酸の四級塩のほか、水素吸収剤としてのニトロ化合物、耐圧向上剤としてのリン化合物、ケイ素化合物等を

助溶質として用いることができる。助溶質の配合量は、上記電解液に対し、0.1～10重量%が好ましい。

【0010】溶媒は $\gamma$ -ブチロラクトンを主体とするが、副溶媒として、N-メチルホルムアミド、N,N-ジメチルホルムアミドなどのアミド溶媒、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネートなどのカーボネート溶媒、エチレングリコール、メチルセロソルブなどのアルコール溶媒、3-メトキシプロピオニトリルなどのニトリル溶媒、及びトリメチルホスフェートなどのリン酸エステル溶媒等を用いることができる。副溶媒の配合量は、上記電解液に対し、5～30重量%が好ましい。

【0011】本発明の電解液は、マレイン酸、サリチル酸又はそれらの塩を含有する。マレイン酸及びサリチル酸の塩としては、特に制限はないが、電導度が低下することがなく、また溶媒に対する溶解性が高い四級塩が最も好ましい。

【0012】マレイン酸の四級塩としては、例えば、マレイン酸水素テトラメチルアンモニウム、マレイン酸水素トリエチルメチルアンモニウム及びマレイン酸水素テトラエチルアンモニウム等を挙げることができる。

【0013】サリチル酸の四級塩としては、例えば、サリチル酸テトラメチルアンモニウム、サリチル酸トリエチルメチルアンモニウム及びサリチル酸テトラエチルアンモニウム等を挙げることができる。

【0014】マレイン酸、サリチル酸又はそれらの塩の電解液への添加量は、0.1～5重量%である。添加量は、エージング工程において、酸化皮膜の修復に必需な最低限の量で良く、多過ぎるとマレイン酸は耐熱性が悪いので、電解コンデンサに悪影響を及ぼす。また、上記安息香酸に対するマレイン酸又はその塩のモル比は0.5～20%が好ましい。

## 【0015】

【実施例】以下、実施例及び比較例を挙げて本発明を更に具体的に説明する。

## 実施例1

安息香酸トリエチルメチルアンモニウム（TEMAB）21.6重量%、マレイン酸水素トリエチルメチルアンモニウム（TEMAM）0.4重量%、 $\gamma$ -ブチロラクトン（GBL）77.9重量%、水分0.1重量%の電解液を調製した。この電解液の25℃における電導度は、7.2mS/cmであった。この電解液をアルミニウム製のセルに入れ、99.99%純度のアルミニウム平滑箔を5mA/cm<sup>2</sup>の定電流で陽極酸化した。化成電圧が60Vになるまでの時間は、2.5分であり、火花電圧は、99Vであった。

## 【0016】実施例2及び3

安息香酸トリエチルメチルアンモニウム、マレイン酸水素トリエチルメチルアンモニウム及び $\gamma$ -ブチロラクトンの配合量を表1のように代えたほかは、実施例1同様に電解液を調製した。得られた電解液の25℃にお

ける電導度、並びに実施例1と同様にして測定した化成時間及び火花電圧を表1に示す。

#### 【0017】実施例4

安息香酸トリエチルメチルアンモニウム (TEMAB) 21.6重量%、サリチル酸トリエチルメチルアンモニウム (TEMAS) 0.5重量%、 $\gamma$ -ブチロラクトン (GBL) 77.8重量%、水分0.1重量%の電解液を調製した。得られた電解液の25℃における電導度、並びに実施例1と同様にして測定した化成時間及び火花電圧を表1に示す。

#### 【0018】実施例5及び6

安息香酸トリエチルメチルアンモニウム、サリチル酸トリエチルメチルアンモニウム及び $\gamma$ -ブチロラクトンの配合量を表1のように代えたほかは、実施例1同様にし\*

\*て電解液を調製した。得られた電解液の25℃における電導度、並びに実施例1と同様にして測定した化成時間及び火花電圧を表1に示す。

#### 【0019】比較例1

マレイン酸水素トリエチルメチルアンモニウム及びサリチル酸トリエチルメチルアンモニウムのいずれも添加せず、安息香酸トリエチルメチルアンモニウムの配合量を22.0重量%にしたほかは、実施例1と同様にして電解液を調製した。得られた電解液の25℃における電導度、及び実施例1と同様にして測定した化成時間を表1に示す。なお、本比較例では化成性が悪く火花電圧まで到達しなかった。

#### 【0020】

【表1】

	電解液組成 (重量%)					電導度 (mS/cm)	化成時間 (分)	火花電圧 (V)
	TEMAB	TEMAM	TEMAS	GBL	水分			
実施例1	21.6	0.4	—	77.9	0.1	7.2	2.5	99
実施例2	20.9	1.0	—	78.0	0.1	7.3	2.4	97
実施例3	19.8	2.1	—	78.0	0.1	7.6	0.8	98
実施例4	21.6	—	0.5	77.8	0.1	7.0	3.9	116
実施例5	20.9	—	1.1	77.9	0.1	7.2	3.3	116
実施例6	19.8	—	2.3	77.8	0.1	7.4	3.0	93
比較例1	22.0	—	—	77.9	0.1	6.8	6.6	*60

\*最高到達電圧

#### 【0021】

【発明の効果】本発明の電解コンデンサ用電解液は、少量のマレイン酸、サリチル酸又はそれらの塩を含有して※

※いるので、電解液の化成性を改善することができ、またエージング工程における化成時間を短縮することができ